

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-062188

(43)Date of publication of application : 09.04.1984

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

G11C 13/04

---

(21)Application number : 57-173749

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 02.10.1982

(72)Inventor : KUROIWA AKIHIKO  
NANBA NORIYOSHI  
ASAMI SHIGERU  
NAKAGAWA SHIRO

---

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium favorable in film coating property, having a high S/N ratio when reading accompanied by little reproduction deterioration, provided with a recording layer consisting of a polymer having a phthalocyanine residue in a side chain.

CONSTITUTION: The objective optical recording medium comprises the recording layer consisting of a polymer having a phthalocyanine residue in a side chain, wherein the benzene ring of phthalocyanine is bonded to the benzene ring of a styrene unit in the skeleton of the polymer, preferably a styrene polymer, through a connecting group such as -CO-.

EFFECT: Phase separation, migration of a coloring material and bleeding are prevented from occurring, concentration of the coloring material can be enhanced, and writing sensitivity and recording rate are enhanced.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—62188

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24  
G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号  
6906—2H  
A 7247—5D  
7341—5B

④ 公開 昭和59年(1984)4月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 光記録媒体

① 特 願 昭57—173749

② 出 願 昭57(1982)10月2日

⑦ 発 明 者 黒岩 顕彦  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑧ 発 明 者 南波 憲良  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑦ 発 明 者 浅見 茂

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑧ 発 明 者 中川 士郎  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑨ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番  
1号

⑩ 代 理 人 弁理士 石井 陽一

明 細 書

する。

先行技術とその問題点

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しない等の特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になつている。

このようなヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、そのうち、レーザー記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成し、このビットにより情報を記録し、このビットの有無を読み出し光で検出するものがある。

そして、このようなビット形成型の媒体の1例として、熱可塑性樹脂と、光吸収体としての色素とからなる記録層を塗設し、樹脂を融解してビットを形成するものが知られてい

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. フタロシアニン残基を側鎖に有するポリマーから形成される記録層を有することを特徴とする光記録媒体。
2. ポリマー骨格がステレンポリマーである特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。
3. ステレンポリマーのステレン単位のベンゼン環に、—CO—を介し、フタロシアニンのベンゼン環が結合してなる特許請求の範囲第2項に記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景  
技術分野

本発明は、ヒートモードの光記録媒体に関

る。

そして、このような媒体は、本発明者らの研究によれば、一旦形成したビットを消去光ないし熱により消去して記録層表面の全体あるいは1部を平坦にし、再び書き込みができることが確認されている。

ところで、このような従来の媒体は、熱可塑性樹脂と色素との相溶ないしブレンド系の記録層をもつものである。このため、記録層中で、相分離や、色素のマイグレーションや、ブリードや再凝集などが起こりやすい。そして、これらは、色素濃度が高くなるほど発生しやすくなるため、記録層中の色素濃度を高くすることができず、このため記録レートが低く、書き込み感度および読み出しのS/N比が低いという欠点がある。

このような欠点を解消するためには、本発明者らの研究によれば、色素を担持した熱可塑性樹脂を用いて記録層を形成すればよいことが判明しており、先にその旨を提案してい

る。

ところで、熱、光等に対し安定な色素の1つとして、金属フタロシアニン等のフタロシアニン色素が知られている。

そこで、フタロシアニン色素を有する熱可塑性樹脂を用いて記録層を形成すれば、きわめて良好な特性を有する光記録媒体が実現するものと期待される。

しかし、例えばK. F. Schoch, Jr et al., J. Amer. Chem. Soc., 101, 7071 (1979) や G. Meyer et al., Makromol. Chem., 176, 1919 (1975) や J. B. Davison et al., Makromolecules, 11, 186, (1978) 等に記載された金属フタロシアニンを有するポリマーでは、塗膜性が悪く、読み出しのS/N比が低く、しかもこれらが場所によってバラつき、また読み出し光のくりかえし照射によるS/N比の再生劣化も大きいという欠点がある。

## II 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであつて、その主たる目的は、塗膜性が良好で、読み出しのS/N比が高く、再生劣化の少ないフタロシアニン色素を有するポリマーからなる記録層をもつ光記録媒体を提供することにある。

このような目的は、下記の本発明によつて達成される。

すなわち、本発明は、フタロシアニン残基を側鎖に有するポリマーから形成される記録層を有することを特徴とする光記録媒体である。

## III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明におけるポリマーは、フタロシアニン残基を側鎖に有する。

すなわち、ポリマーの主鎖ないし側鎖から、

側鎖として、必要に応じて連結基を介して、フタロシアニン残基を結合せしめるものである。

この場合、ポリマーの骨格、連結基等には制限はなく、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、シリコン系等種々のものであつてもよいが、ポリマー骨格は、合成の容易さなどからビニルモノマー単位を有するビニルポリマーであることが好ましい。そして、特に、スチレン単位を有するスチレンホモポリマーないしスチレンコポリマー、すなわちスチレンポリマーを骨格とすれば、合成の容易さの他、反射率が大きく、溶解性が大であり、化学的、物理的安定性も大きく、安価であり、さらに無毒で、耐湿性や耐微生物性が良好である等の利点が生じる。

このように、スチレンポリマーを骨格とする場合、フタロシアニン残基は、スチレン単位のベンゼン環に、適当な連結基を介して結合することが好ましい。

このような場合、フタロシアニン残基の結

合手は、フタロシアニン環中のベンゼン環中に存在させるのがよい。また、連結基としては、スチレンのベンゼン環に、フタロシアニン残基に予め導入しておいた官能基を結合させて形成するのが好ましいので、特に、フリーテル・クラフト反応を用いるという点で-CO-基であることが好ましい。なお、連結基としては、この他に-NH-、-O-、-COO-、-CONH-等も可能である。

他方、フタロシアニンの中心原子には、特に制限はなく、Hであつてもよいが、フタロシアニンは、通常、吸収波長の点で、金属フタロシアニンであることが好ましく、その中心金属原子としては、Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Sb, Te, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho,

なお、骨格がスチレンコポリマーの場合、共重合比には特に制限はないが、通常はスチレン1モルあたり、10モル以下程度の共重合比とする。また、コポリマーはランダム重合体でもブロックないしグラフト重合体でもよい。さらに、スチレンポリマーの平均くりかえし単位数についても制限はない。

さらに、ポリマー中のフタロシアニン残基含有量は、通常、くりかえし単位数の0.1~100モル%程度とされる。

このような本発明のポリマーは、モノマー単位に金属フタロシアニンを結合させた後重合を行つてもよいが、通常は、ポリマー骨格を形成した後、常法に従い、必要に応じて連結基を介して、骨格にフタロシアニンを結合させる。ポリマー骨格としてスチレンポリマーを用いるときの具体的合成法は、Makromol. Chem. 180 2073~2084 (1979) や、Polymer Preprints, Japan 30 1480 (1981) 等に記載されている。

特開昭59-62188(3)

Er, Im, Yb, Lu, Th, U, Np 等いずれであつてもよい。また、中心金属原子にはさらにフタロシアニン環の上下から、他の配位子が配位するものであつてもよい。

なお、フタロシアニンのベンゼン環には、前記の連結基以外に、ニトロ基、カルボン酸基、ハロゲン原子、アルキル基やアリール基などが結合することのあるアミノ基、アルキルまたはアリールカルバモイル基、アルキルまたはアリールオキシカルボニル基、酸クロライド基等が結合していてもよい。

そして、このような置換基は、分子中に、0~7個程度含有される。

なお、前記のように、スチレンポリマーは、コポリマーであつてもよく、スチレンのホモポリマーであつてもよく、コポリマーの例としては、スチレンと、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、ブタジエン、酢酸ビニル等とのコポリマーがある。

次に、ポリマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

なお、下記において、Mはフタロシアニンの中心金属原子、Rはフタロシアニン環のベンゼン環に結合する置換基を表わす。

ポリマーNo	モノマー A	モノマー B	重量合 比 (B/A)	M	R
1	ポリスチレン	4-ビニルピリジン	1.0	Ni	tri-COOH
2	"	——	0	Co	"
3	"	——	0	VO	"
4	"	2-ビニルピリジン	1.1	Fe	tri-COC <sub>2</sub>
5	"	"	0.5	Cu	tri-COOH
6	"	アクリル酸メチル	0.2	Co	tri-COOC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
7	"	メタクリル酸メチル	0.3	Ni	di-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
8	"	アクリロニトリル	0.3	Cu	tri-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
9	"	ブタジエン	0.2	Co	"
10	"	酢酸ビニル	0.1	Fe	"

本発明における記録層は、このようなポリマーから実質的に形成される。

このような記録層を設けするには、一般に、常法に従い塗設すればよく、その厚さは、一般に、0.01~10μm程度とされる。

なお、このような記録層には、この他、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、離脱剤、安定剤、分散剤、レベリング剤、ブリード防止剤、可視光吸収剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、はつ水剤、溶解性向上剤、乳化剤、消泡剤、つや出し剤、ブロッキング防止剤、柔軟剤、スリッパ向上剤、ピンホール防止剤、ゆず肌等防止剤、耐微生物剤等が含有されていてもよい。

これに対し、このような記録層を設け支持する基体については、特に限定されるものではなく、その材質としては種々のものを用いることができる。

ただ、熱伝導度、表面性、機械的強度、吸

湿性、ソリ等の点では、通常、各種ガラス、各種強化ガラス、各種セラミクス、あるいはポリメタクリル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルサルフオン、ポリエーテルケトン、メチルペンテンポリマー、ポリアレート樹脂、ポリオレフィン、ポリフェニレンサルファイド、ナイロン、フッ素樹脂等の各種樹脂等を用いることが好ましい。

また、基体の形状や寸法は、用いる用途に応じ、ディスク、テープ、ベルト、ドラム等種々のものとすることができる。

この場合、本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであつてもよく、その両面に記録層を有するものであつてもよい。また、基体の一面上に記録層を塗設したものを2つ用い、それらを記録層が向かいあうようにして、所定の間隔を

もつて対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

なお、上記した媒体には、基体上に、必要に応じ金属製の反射層や各種樹脂層等の下引層を設け、この下引層上に記録層を設けすることもできる。他の下引層としては、種々の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、あるいは紫外線ないし電子線硬化型樹脂等のコーティング層を用いることもできる。

さらに、基体上に反射層、下引層、記録層の順に設けすることもできる。

また、記録層の膜厚を、無反射設計することもできる。

加えて、基体に、案内溝を設け、この溝の凸部上におよび／または凹部内に、記録層を設けてもよい。

さらに、記録層上には、必要に応じ、反射層あるいは反透過膜層、さらには保護層などを設けることもできる。

び書き込みができることになる。

そして、このような消去と再書き込みは、くりかえし何回も行うことができる。

#### V 発明の具体的効果

本発明は、上記したポリマーから記録層を構成するので、相分離や、色素のマイグレーションや、ブリードがおこらず、色素濃度を高くすることができ、書き込み感度および記録レートが向上する。

また、再生劣化も少ない。

また、色素の飛散もない。

さらに、生保存性や記録保存性も高い。

加えて、前記したような他のフタロシアニンポリマーを用いたときと比較して、塗膜性が良好であるので、読み出しのS/N比は高く、S/N比の場所によるバラツキも少なく、再生劣化も減少する。

そして、フタロシアニン色素残基を有するので、耐熱、耐光性が高い。

#### IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、一般に走行下において、通常、所定の如く集光した記録光をパルス状に照射する。このとき、記録層中の光吸収ポリマー中のフタロシアニン残基の発熱により、ポリマー自体が融解し、変形し、ビットが形成される。

このように形成されたビットは、媒体の走行下、読み出し光の反射光ないし透過光を検出することにより読み出される。

一方、このように形成されるビットは、一旦ビットを形成した後、これを消去し、再書き込みを行うことができる。

このような場合、消去は、媒体の全体ないし一部を加熱してもよく、あるいは全体ないし一部に消去光を照射してもよい。また、消去光を、媒体走行下、走査して線消去することもできる。

このような消去光の照射や加熱により、ビット形成部の記録層は融解して平坦化し、再

#### V 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例

上記、例示光吸収ポリマー61~10を、Makromol. Chem. 180 2073-2084に準じ合成した。

すなわち、対応する金属フタロシアニカルボン酸を用い、これを酸クロライドとしたのち、対応する骨格ポリマーとフリーデル・クラフト反応を行い、スチレン単位にフタロシアニンを導入したのち、所定の反応を行って合成した。

ポリマー中の数平均分子量と、スチレンポリマーの共重合比(コモノマー/スチレン)と、フタロシアニン含有量(モル%)とが表1に示される。

これらの構造の同定は、赤外および可視の吸収スペクトルと、化学分析とから行つた。

このようにして得た各ポリマーをベンゼン、

DMF、DMSO等に溶解し、30cmφのガラス基板上に0.6μm厚にて塗布設けして、各種媒体を作製した。

これとは別に比較のため、-Pc'-O-をくりかえし単位とするフタロシアニンポリマーを用い同様にして媒体<sup>例11</sup>を作製した。この場合、Pc'は非置換の鉄フタロシアニン残基であり、Feが2個の連結手を環の上下にのばしているものである。そして、その数平均分子<sup>例12</sup>量5万のポリスチレン(PS)と、鉄フタロシアニンMPCとを重量比3:1で溶解し同様にして媒体<sup>例12</sup>を得た。

このようにして得た表1の各媒体をHe-Neレーザーを1μmφに集光し(集光部出力10mW)、パルス列照射した。

パルス巾を変更し、記録層表面にビットが形成されるパルス巾を測定し、書き込み感度の逆数(μsec)とした。結果を下配表1に示す。

次に、パルス巾を1μsecに固定し、書き込

みを行った。

書き込み後、He-Neレーザー読み出し光を1μmφに集光し(集光部出力1mW)、300nsec、くりかえし周波数100Hzにてパルス照射した。そして、この反射光をフォトダイオードで検出し、読み出しのS/N比(dB)を測定した。結果を表1に示す。なお、ノイズとしてはRMS値(実効値)を用いた。

さらに、書き込み後、この読み出し光を1分間照射して、その後のS/N比を測定し、再生劣化を評価した。1分後にS/N比に変化のあつた場合を×、変化のなかつた場合を○にて、表1に示す。

また、これとは別に、書き込み後、媒体を40℃、相対湿度80%にて1週間保存し、保存後のS/N比を測定し、記録保存性を評価した。全く変化のなかつたものを○、若干変化のあつたものを△、大きく劣化したものを×にて、表1に示す。

表 1

媒体No	ポリマーNo	ポリマー骨格 共重合比	骨格 数平均分子量	MPC含有量 (モル%)	S/N比 (dB)	感度の逆数 (μsec)	再生劣化	記録保存性
1	1	1	4万	10	43	0.9	○	○
2	2	0	"	"	44	0.8	○	○
3	3	0	"	30	43	1.3	○	○
4	4	1.1	6万	20	42	1.8	○	○
5	5	0.5	5万	20	41	1.2	○	○
6	6	0.2	4万	30	40	0.9	○	○
7	7	0.3	"	30	42	0.8	○	○
8	8	0.3	5万	20	41	0.7	○	○
9	9	0.2	"	20	40	0.6	○	○
10	10	0.1	4万	30	42	0.8	○	○
11 (比較)	-Pc'-O-		5万	-	19	1.6	×	×
12 (比較)	PS+MPC		5万	(3:1)	32	2.0	×	△

表1に示される結果から、本発明の効果が  
あきらかである。

なお、本発明の媒体61～10は、いずれ  
も、くりかえし複数回の消去および再書き込  
みができることが確認されている。

出願人 東京電気化学工業株式会社

代理人 弁理士 石 井 陽 一